Aula

5

PRINCÍPIOS DA ANÁLISE VOLUMÉTRICA E TITULOMETRIA ÁCIDO-BASE

METAS

Apresentar o conceito de análise volumétrica e as variáveis envolvidas no processo de titulação;
apresentar a química envolvida nas titulações de neutralização;
apresentar os cálculos envolvidos na construção da curva de titulação;
apresentar como escolher o indicador ideal para cada titulação.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
reconhecer um processo de titulação e seus tipos;
compreender a diferença entre ponto final e ponto de equivalência;
escolher corretamente o indicador;
identificar um padrão primário e secundário;
construir as curvas de titulação para cada tipo de titulação volumétrica;
escolher corretamente o indicador ideal para cada tipo de titulação volumétrica.

PRÉ-REQUISITOS

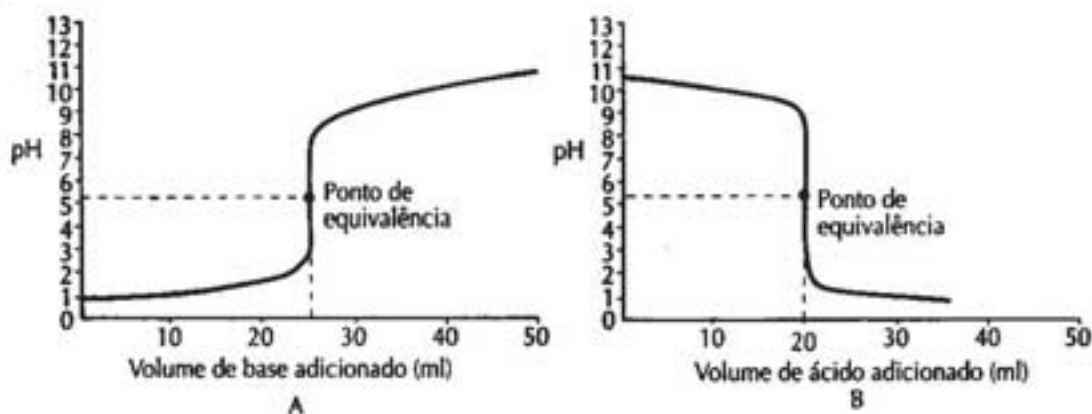
Saber os fundamentos de equilíbrio ácido-base.

Realização de análise volumétrica (Fonte: http://www.mundoeducacao.com.br)

INTRODUÇÃO

Na última aula foram relatadas as mais importantes teorias ácido-base e apresentado o equilíbrio ácido-base em solução aquosa. Além disso, foram descritos os cálculos para a determinação do pH em sistemas aquoso monopróticos e polipróticos e, em sistemas tampões.

Ao longo desta aula, faremos uma introdução aos princípios da análise volumétrica, procedimento em que se mede um volume de um reagente, utilizado para reagir com um analito em um processo chamado titulação, baseado em vários tipos de reações. Além disso, discutiremos os princípios gerais que se aplicam a qualquer procedimento volumétrico, conceitos de ponto final, ponto de equivalência, detecção do ponto final através de indicadores, erro de titulação, padrão primário e secundário.

Em seguida discutiremos vários tipos de titulações ácido-base, que são amplamente utilizadas no contexto das análises químicas. Essas titulações são baseadas nas reações de neutralização entre um ácido e uma base. A primeira vista pode-se pensar que a reação entre quantidades equivalentes de um ácido e de uma base resultaria sempre em uma solução neutra. No entanto, isto nem sempre é verdade, por causa dos fenômenos de hidrólise que acompanham as reações entre ácidos fortes e bases fracas ou ácidos fracos e bases fortes como veremos nesta aula. Aprenderemos também como prever as formas das curvas de titulação e como o ponto final pode ser determinado com o uso de indicadores. Para tanto, as características dos sistemas ácido-base devem ser bem conhecidos e estar sob controle durante a realização de uma análise por neutralização.

Curvas de titulação ácido forte/base fraca. A – Titulante: base fraca; B – Titulante: ácido forte (Fonte: http://profs.ccems.pt).

PRINCÍPIOS DA ANÁLISE VOLUMÉTRICA

A análise volumétrica refere-se a todo procedimento baseado na reação entre soluções como o próprio nome já diz. É uma das técnicas analíticas mais úteis e exatas, razoavelmente rápida e, pode ser automatizada. O método é baseado no processo de **titulação**, no qual a substância teste (analito) reage completamente com um reagente adicionado (geralmente de uma bureta) como uma solução de concentração conhecida (solução padrão) chamada de titulante. A partir da quantidade que foi utilizada de titulante, podemos calcular a quantidade do analito que está presente. A Figura 1 ilustra um processo de titulação manual.

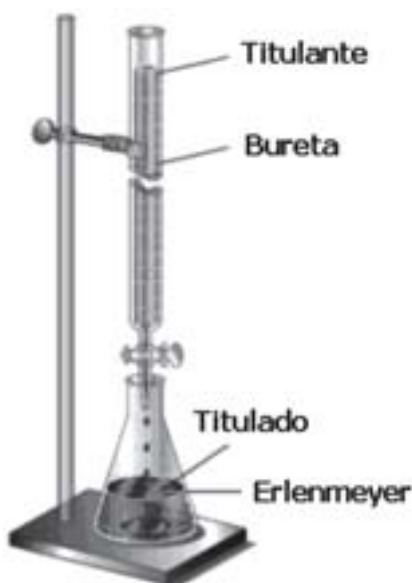



Figura 1. Processo comum de titulação manual.

Os principais requisitos para uma reação de titulação são que ela deve ser estequiométrica, possua uma grande constante de equilíbrio, que ocorra rapidamente, ser específica e que não ocorram reações secundárias. Isto é, cada adição de titulante deve ser consumida rapidamente e completamente pelo analito até que este acabe. As titulações mais comuns são baseadas em reações ácido-base (volumetria de neutralização), precipitação (volumetria de precipitação), complexação (volumetria de complexação) e oxidação (volumetria de óxido-redução).

a) Volumetria de neutralização: método de análise baseado na reação de neutralização entre os íons H^+ e OH^-. A titulação de bases livres ou formadas da hidrólise de sais de ácidos fracos com um ácido padrão é

chamada de *acidimetria*. Por outro lado, a titulação de ácidos livres ou formados da hidrólise de sais de bases fracas com uma base padrão é chamada de *alcalimetria*.
b) Volumetria de precipitação: O titulante forma um produto pouco solúvel com o analito.
c) Volumetria de complexação: O titulante é um agente complexante e forma um complexo solúvel em água com o analito.
d) Volumetria de óxido-redução: Envolvem uma mudança de estado de oxidação ou transferência de elétrons. É a titulação de um agente oxidante com um redutor ou vice-versa.

Quando a quantidade de titulante adicionado é a quantidade exata necessária para uma reação estequiométrica com o analito (titulado), a titulação atingiu o ponto de equivalência (PE). O ponto de equivalência é o resultado ideal em uma titulação, mas o que medimos é o ponto final (PF). Normalmente o PF não é igual ao PE, pois o PF é indicado por uma variação significativa em alguma propriedade da solução quando a reação se completa.

DETECÇÃO DO PONTO FINAL

Os métodos para determinar quando o analito foi consumido incluem: a) uma súbita mudança na diferença de potencial ou na corrente elétrica entre um par de eletrodos; b) monitoração da absorção de luz e c) observação da mudança de cor de um indicador. Esta última é a mais comum forma de identificar o PF de uma titulação. Um indicador é um composto orgânico de caráter ácido ou básico fraco com uma propriedade física (normalmente a cor) que muda abruptamente quando próximo ao ponto de equivalência. Neste caso, quanto melhor forem os olhos do operador mais o PF, que é medido experimentalmente se aproxima do PE. A Figura 2 ilustra uma escala de pH para variação da cor de alguns indicadores utilizados nas titulações.

A diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência é o que chamamos de erro da titulação. Normalmente o erro da titulação pode ser estimado por uma titulação em branco, ou seja, a execução do mesmo procedimento sem a presença do analito. Essa operação permite saber quanto do titulante é necessário para visualizar a viragem do indicador; este volume é geralmente muito pequeno.

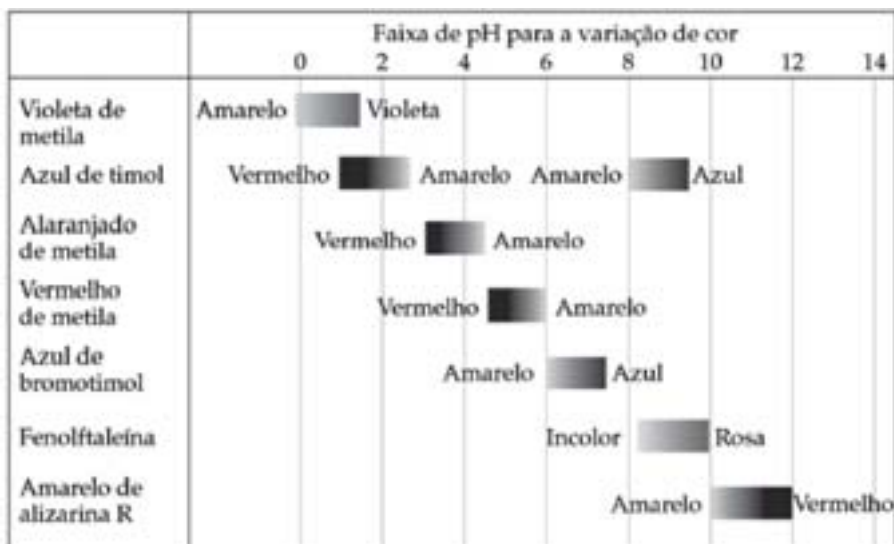



Figura 2. Escala de pH para variação da cor de alguns indicadores mais comuns.

Muitas das soluções utilizadas no processo de titulação como titulantes não estão disponíveis como padrões primários. Um padrão primário deve ser 100% puro (± 0,01 ou ± 0,02), o suficiente para ser pesado e usado diretamente, estável quando seco por aquecimento ou por vácuo, obtido com facilidade e não se decompor quando é estocado de modo normal. São exemplos de padrões primários: carbonato de sódio – Na_2CO_3 (para padronização de HCl), bfitalato de potássio – $KH(C_8H_4O_4)$ (para padronização de NaOH), nitrato de prata – $AgNO_3$, dicromato de potássio – $K_2Cr_2O_7$, cloreto de sódio – NaCl. Nestas circunstâncias, usa-se uma solução contendo aproximadamente a concentração desejada para titular um padrão primário. Estas soluções são padrões secundários e o processo é chamado de padronização (determinação da concentração real).

Em uma titulação direta, o titulante é adicionado ao analito até que a reação esteja completa. Porém, algumas vezes é mais conveniente realizar uma titulação de retorno, na qual um excesso conhecido de um reagente padrão é adicionado ao analito. Então um segundo reagente padrão é usado para titular o excesso do primeiro reagente. Titulações de retorno são usadas quando o ponto final das titulações diretas não é muito claro, ou quando um excesso do primeiro reagente é necessário para a reação se completar. É o que acontece nas titulações de óxido-redução que veremos com mais detalhes nas próximas aulas.

CÁLCULOS UTILIZADOS EM ANÁLISE VOLUMÉTRICA

A análise dimensional (Relembre o conceito estudado no curso de Fundamentos Química) é recomendada na obtenção de unidades corretas. Muitas das expressões que serão apresentadas são obtidas utilizando análise dimensional e em relação ao mol (quantidade de substância que contém o mesmo número de unidades elementares que o número de átomos existentes em 12 g de carbono-12).

a) Relações Algébricas
Se mol = g/MM (g/mol) então mmol = mg/MM (mg/mmol). Dessa forma a concentração é dada por M = mol/L ou M = mmol/mL. A concentração multiplicada pelo volume é igual à quantidade de matéria (mol/ L x L = mol).

b) Cálculos de concentração e diluição
Considere a reação hipotética aA + bB → cC. No ponto em que a reação está completa, as quantidades de matéria dos reagentes são iguais. Então podemos escrever:

$$(b) \times mmol_A = (a) \times mmol_B$$
$$(b) \times M_A \times V_A = (a) \times M_B \times V_B$$
$$mmol_A \times mL_A = (a/b) \times mmol_B \times mL_B$$

Lembre-se: a e b são os coeficientes estequiométricos da reação.
Da mesma forma temos que $mg_A = (mmol_B/mL) \times (mL) \times (mg_B/mmol_B) \times (a/b)$.
Em se tratando de diluição também usamos a relação $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$.
Em titulação de retorno temos: $mmol_{reagiu} = mmol_{adicionado} - mmol_{titulado}$.

TITULAÇÕES ÁCIDO-BASE

As titulações ácido-base ou volumetria de neutralização são assim chamadas porque constituem um método de análise baseado na reação de neutralização entre os íons H^+ e OH^-.

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Com soluções padrões ácidas podem ser tituladas substancias de caráter alcalino (alcalimetria). Da mesma forma, com soluções padrões alcalinas são tituladas substancias de caráter ácido (acidimetria). Baseados nas curvas de titulação, construídas plotando o pH da solução como função do volume de titulante (é sempre um ácido forte ou uma base forte de concentração conhecida) adicionado, pode-se facilmente explicar como o

ponto final dessas titulações podem ser detectados. Para cada tipo de titulação estudada nessa aula, o objetivo é construir um gráfico que mostre como o pH varia com a adição do titulante. Se isto for possível, podemos entender o que está acontecendo durante a titulação experimental. Em qualquer titulação, existem três regiões da curva que apresentam cálculos diferentes: antes do ponto de equivalência (PE), no ponto de equivalência e depois do ponto de equivalência.

TITULAÇÃO ÁCIDO FORTE – BASE FORTE

Neste caso, admite-se que a reação entre o ácido e a base é completa e titulante e analito estão completamente ionizados. A solução resultante é uma mistura do ácido ou da base em excesso e do sal formado, dependendo da localização dos pontos considerados (antes ou depois do PE). Considere a titulação de 100 mL de ácido clorídrico HCl 0,100 mol/L com hidróxido de sódio NaOH 0,100 0,100 mol/L.

A primeira etapa consiste em *escrever a equação química* entre o titulante e o analito.

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$$

Os íons H^+ e OH^- se combinam para formar H_2O, e os outros íons (Na^+ e Cl^-) permanecem inalterados então o resultado da neutralização é a conversão do NaOH em uma solução neutra de NaCl.

Como as reações acontecem de equivalente para equivalente podemos *calcular o volume de titulante necessário para atingir o ponto de equivalência*. Neste ponto a titulação está completa.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$\underbrace{(0,1\ mol/L) \times Veq}_{\text{mmols de NaOH no PE}} = \underbrace{(0,1\ mol/L) \times (100\ mL)}_{\text{mmols de HCl no PE}}$$

$$Veq = 100\ mL$$

Para essa titulação termos as seguintes situações.

Situação 1. Antes da adição do titulante:

Antes da titulação ser iniciada (V_{NaOH} = 0 mL) temos apenas HCl (um ácido forte) completamente ionizado; então o pH é definido simplesmente pela equação logarítmica.

Como

$$[H^+] = M_{HCl} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Então:

$$pH = -\log [H^+]$$
$$pH = -\log 0,1 \text{ mol/L}$$
$$pH = 1,00$$

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Antes do PE, com a adição de 99,0 mL temos uma solução contendo excesso de ácido ou base (neste caso, ácido) e o sal formado. O problema então se resume em calcular a concentração de HCl restante na solução, uma vez que o NaCl não tem efeito sobre o pH.

mmol HCl inicial = 0,100 0,100 mol/L x 100 mL = 10,0
mmol NaOH adicionado = 0,100 0,100 mol/L x 99 mL = 9,9
mmol HCl restante = 10,0 – 9,9 = 0,1

Então

$$[H^+] = 0,1/199 \text{ (vol total)} = 0,0005025$$

Logo,

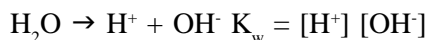
$$\mathbf{pH} = -\log 0,0005025 = \mathbf{3,30}$$

Situação 3. O ponto de equivalência:

No PE, foi adicionado uma quantidade de NaOH suficiente para reagir com todo o HCl. Dessa forma, na solução resultante temos o sal e a água. Como o sal é neutro e todo o ácido reagiu com toda a base, o pH é estabelecido pela dissociação da água.

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \quad K_w = [H^+]\,[OH^-]$$

Como

$$[H^+] = [OH^-]$$

Logo

$$K_w = [H^+]^2 \text{ e a } [H^+] = 1,0 \times 10^{-7}$$

$$pH = 7,0$$

No ponto de equivalência de uma titulação ácido forte x base forte o pH é sempre igual a 7,0.

Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do PE, com adição de 110 mL temos uma solução contendo excesso da base e o sal formado. O problema resume-se em calcular a concentração de NaOH em excesso na solução resultante.

mmol HCl inicial = 0,100 mol/L x 100 mL = 10,0
mmol NaOH adicionado = 0,100 mol/L x 110 mL = 11,0
mmol NaOH excesso = 11,0 – 10,0 = 1,0

Então

[OH-] = 1,0/210 (vol total) = 0,00476

Logo

pOH = -log 0,00476 = 2,32
pH = 11,68

A curva de titulação completa mostrada na Figura 3 apresenta uma acentuada variação de pH com a adição de pequenos volumes próximo ao ponto de equivalência. Este é o ponto de inflexão. A curva de titulação de uma base por um ácido é calculada de maneira similar e a sua forma é parecida, porém a curva começa em pH básico e termina em pH ácido.

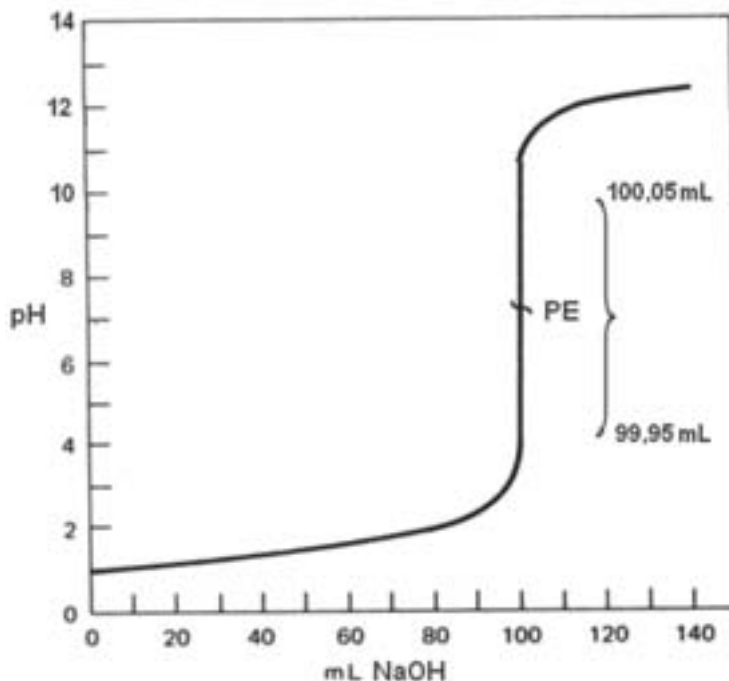
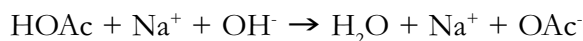



Figura 3. Curva de titulação calculada para 100 mL de HCl 0,1 mol/L versus NaOH 0,1 mol/L.

TITULAÇÃO ÁCIDO FRACO – BASE FORTE

A titulação de um ácido fraco com uma base forte nos permite utilizar todo o conhecimento acerca da química ácido-base. Neste caso, como temos um ácido fraco, sua ionização não é completa. Considere a titulação de 100 mL de ácido acético CH_3COOH (simplificado por HOAc) 0,100 mol/L com hidróxido de sódio NaOH 0,100 mol/L.

A equação química entre titulante e analito.

$$HOAc + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Na^+ + OAc^-$$

O HOAc, que se ioniza pouco, dependendo da concentração, é neutralizado à água e uma quantidade equivalente do sal, acetato de sódio (NaOAc) Calcular volume de equivalência.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
$$Veq = 100 \text{ mL}$$

Para essa titulação termos as seguintes situações.

Situação 1. Antes da adição do titulante:

Antes da titulação ser iniciada (V_{NaOH} = 0 mL) temos uma solução de ácido fraco com K_a igual a $1,80 \times 10^{-5}$. O pH é calculado como descrito na aula anterior para ácidos fracos, segundo a reação:

$$HOAc \leftrightarrow OAc^- + H^+$$

Como,

$$[H^+] = [OAc^-]$$

Então,

$$K_a = [H^+]^2/[HOAc]$$
$$1,80 \times 10^{-5} = [H^+]^2/0,100$$
$$[H^+] = 1,34 \times 10^{-3}$$
$$pH = 2,87$$

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Antes do PE, com a adição de 99,0 mL o problema se resume em calcular o pH de uma solução tampão. A partir da primeira adição de NaOH até imediatamente antes do PE há uma mistura de HOAc, que não reagiu, mais o OAc^- produzido. Essa mistura é um **sistema tampão** cujo pH também pode ser calculado com a equação de Henderson-Hasselbalch.

$$K_a = [OAc^-] [H^+]/[HOAc]$$

Como,

$$[H^+] \neq [OAc^-]$$

Então,

$$[H^+] = K_a [HOAc]/[OAc^-]$$

mmol HOAc inicial = 0,100 mol/L x 100 mL = 10,0
mmol NaOH adicionado = 0,100 mol/L x 99 mL = 9,9
mmol HOAc restante = 10,0 – 9,9 = 0,1

Então,

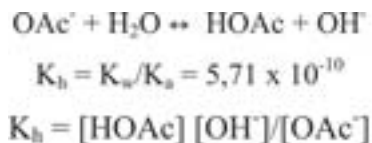
$$[H^+] = K_a [HOAc]/[OAc^-]$$
$$[H^+] = 1{,}80 \times 10^{-5} (0{,}1/199)/(9{,}9/199)$$
$$[H^+] = 1{,}82 \times 10^{-7}$$
$$pH = 6{,}74$$

O ponto em que o volume de titulante é $1/2V_{eq}$ (neste caso, quando volume adicionado for 50 mL) é um ponto em que pH = pK_a do ácido (desprezando os coeficientes de atividade). Se temos uma curva de titulação experimental, o valor aproximado de pK_a pode ser obtido pela leitura do pH, quando $V_{adicionado} = 1/2V_{eq}$. Nesse ponto ocorre a capacidade máxima de tamponamento, isto é, a solução resiste mais a variações do pH.

Situação 3. O ponto de equivalência:

No PE, a quantidade de NaOH é exatamente a suficiente para consumir todo o HOAc. A solução resultante contém apenas OAc^- e o cálculo resume-se em determinar o pH de uma base fraca em meio aquoso. Neste ponto ela se hidrolisa e por isso é usada a constante de hidrólise, K_h.

$$OAc^- + H_2O \leftrightarrow HOAc + OH^-$$
$$K_h = K_w/K_a = 5{,}71 \times 10^{-10}$$
$$K_h = [HOAc] [OH^-]/[OAc^-]$$

Se,

$$[HOAc] = [OH^-]$$

Então,

$$[OH^-]^2 = K_h [OAc^-]$$
$$[OH^-]^2 = 5{,}71 \times 10^{-10} (10{,}0/200)$$
$$[OH^-] = 5{,}34 \times 10^{-6}$$

Então,

$$pH = 14 - pOH$$
$$pH = 8{,}72$$

É importante notar que o pH no PE será sempre maior que 7,0 para uma titulação de um ácido fraco por uma base forte, pois o ácido é convertido em sua base conjugada no PE.

Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do PE, com a adição de 101,0 mL estamos adicionando NaOH à solução de OAc^-. Como o NaOH é uma base muito mais forte que o OAc^-, é razoável dizer que o pH é estabelecido pela concentração do OH^- em excesso na solução.

$$\text{mmol } OH^- \text{ adicionado em excesso} = 1{,}0 \times 0{,}1 = 0{,}1$$
$$[OH^-] = 0{,}1/201 = 4{,}97 \times 10^{-4}$$

Logo,

$$pOH = 3{,}30$$

Então,

$$pH = 14 - pOH$$
$$pH = 10{,}70$$

A curva de titulação é mostrada na Figura 4. Note que quando as concentrações do analito e do titulante diminuem ou o ácido fica mais fraco (pK_a aumenta), a inflexão próxima do PE diminui, até que o PE fique muito baixo para ser detectado.

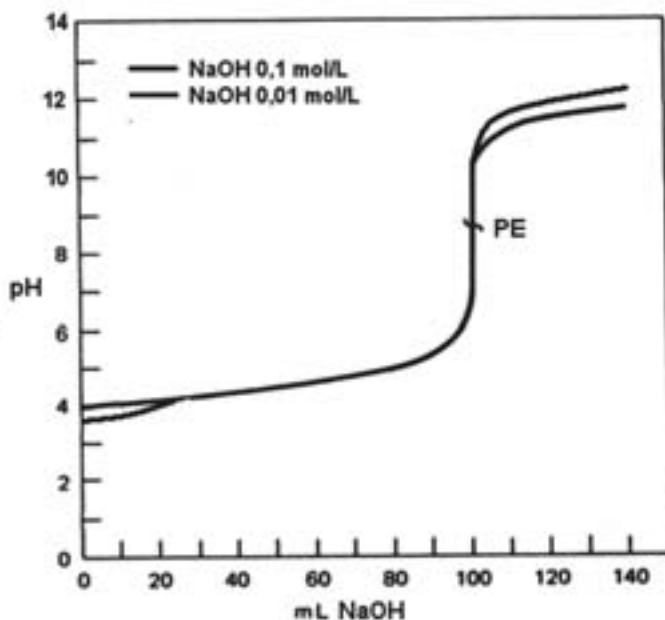



Figura 4. Curva de titulação calculada para 100 mL de HOAc 0,1 mol/L versus NaOH 0,1 mol/L.

TITULAÇÃO BASE FRACA – ÁCIDO FORTE

A titulação de uma base fraca com um ácido forte é exatamente o inverso da titulação de um ácido fraco com uma base forte. Considere a titulação de amônia NH_3 com HCl.

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Com a reação escrita, calcular o volume de equivalência.

Para essa titulação termos as seguintes situações.

Situação 1. Antes da adição do ácido:

Antes de adicionar o ácido, a solução contém apenas a base fraca NH_3, em água. O pH fica estabelecido pelo K_b.

$$K_b = [OH^-]^2/[NH_3]$$
$$[OH^-] = (K_b\ [NH_3])^{1/2}$$
$$pH = 14 - pOH$$

Situação 2. Entre o início da titulação e o ponto de equivalência:

Antes do PE, temos uma região tampão. Então o pH pode ser calculado por:

$$K_b = [OH^-]\ [NH_4^+]/[NH_3]$$

Como,

$$[OH^-] \neq [NH_4^+]$$

Então,

$$[OH^-] = K_b\ [NH_3]/[NH_4^+]$$

Assim como na titulação de ácido fraco com base forte, quando o volume de titulante é $1/2V_{eq}$ o valor do pH = pK_a do ácido (desprezando os coeficientes de atividade). Nesse ponto ocorre a capacidade máxima de tamponamento, isto é, a solução resiste mais a variações do pH.

Situação 3. O ponto de equivalência:

No PE, usa-se a constante de hidrólise.

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H^+$$

$$K_h = K_w/K_b$$

$$K_h = [NH_3][H^+]/[NH_4^+]$$

$$[H^+] = (K_h [NH_4^+])^{1/2}$$

Neste caso, o pH será sempre menor que 7,0, pois a base é convertida em seu ácido conjugado.

Situação 4. Depois do Ponto de Equivalência:

Depois do PE, o ácido forte em excesso é responsável pelo valor de pH e desprezamos a contribuição do ácido fraco, NH_4^+.

TITULAÇÃO DE ÁCIDO FRACO – BASE FRACA OU VICE-VERSA

Esses casos não oferecem interesse visto que eles dão uma variação de pH relativamente pequena em torno do PE e assim a localização do PF se torna extremamente difícil. É por esse motivo que usamos ácido ou base forte como titulantes.

TITULAÇÃO DE SISTEMAS DIPRÓTICOS E MISTURA DE ÁCIDOS OU BASES

Os princípios desenvolvidos para as titulações de ácidos e bases monopróticas, são imediatamente estendidos para a titulação de ácidos e bases polipróticas. Os ácidos polipróticos contêm mais de um átomo de hidrogênio substituível por molécula. Quando se titula um ácido poliprótico surgem as perguntas:
a) será possível titular apenas um, ou os dois átomos de hidrogênio substituíveis?
b) será possível titulá-los separadamente?
c) que indicador será usado em cada caso?

De um modo geral, para que se possa titular o primeiro hidrogênio ionizável separadamente do segundo, a relação K_{a1}/K_{a2} deve-se situar, pelo menos, ao redor de 10^4. Quando essa relação é menor que 10^4, a pequena variação de pH nas proximidades do primeiro PE faz com que

somente o segundo PE tenha importância analítica. Além disso, para ser titulado o hidrogênio ionizável com exatidão razoável, o K_a deve estar entre $10^{-7} – 10^{-8}$. O H_3PO_4, por exemplo, é titulado como diprótico, pois a última constante é muito pequena ($K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$) e não dá salto na curva de titulação.

Considere a titulação de um ácido diprótico H_2A com a base forte NaOH. Quando um ácido H_2A é dissolvido em água existirão três espécies em solução: H_2A, HA^- e A^{2-}. A curva de titulação (Figura 5) mostra as equações utilizadas no cálculo do pH no decorrer das referidas titulações.

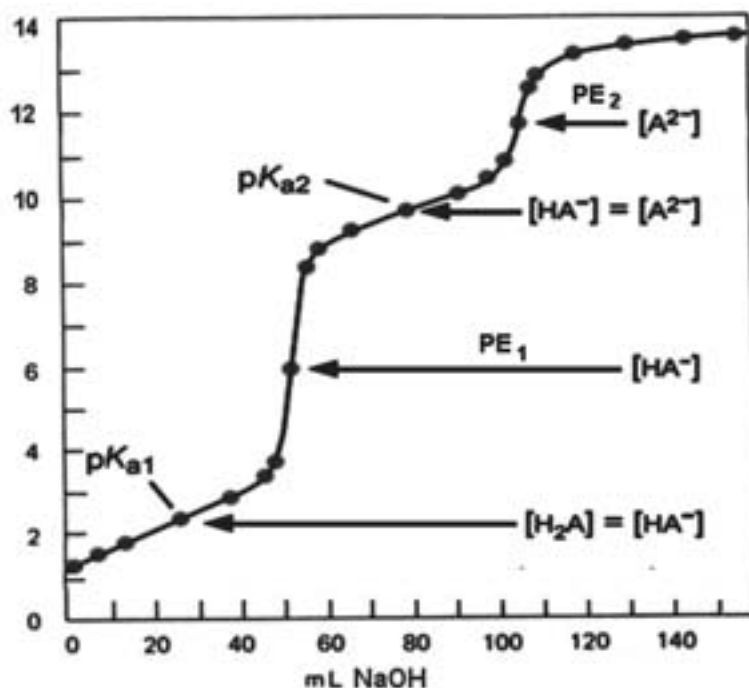



Figura 5. Curva de titulação calculada para ácidos polipróticos.

Situação 1. Antes da adição da base

No início da titulação (V_{NaOH} = 0 mL) tem-se solução de H_2A (H_2A ”! $H^+ + HA^-$) com $K_{a1} = [H^+] [HA^-]/[H_2A]$. Como $[H^+] = [HA^-]$ então **$[H^+]$ H” $(K_{a1} [H_2A])^{1/2}$**.

Situação 2. Entre o início da titulação e o primeiro ponto de equivalência:

Depois que começa a titulação, uma região tampão H_2A/HA^- é estabelecida e a $[H^+]$ “‘ $[HA^-]$. O pH é dado pela equação **$pH = pK_{a1} + \log ([HA^-]/[H_2A])$**.

Situação 3. O primeiro ponto de equivalência:

No 1° PE existe uma solução de HA^- (anfótero) e a $[H^+] \approx (K_{a1} K_{a2})^{1/2}$.

Situação 4. Depois do Primeiro Ponto de Equivalência:

Depois do 1° PE uma nova região tampão se forma HA^-/A^{2-} (HA^-”! H^+ + A^{2-}). O pH é dado pela equação $\mathbf{pH = pK_{a2} + log ([A^{2-}]/[HA^-])}$.

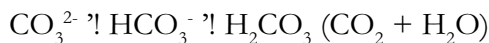
Situação 5. O segundo ponto de equivalência:

No 2° PE o pH é dado pela hidrólise do A^{2-} ($A^{2-} + H_2O$ ”! $HA^- + OH^-$). O pH é básico e $[OH^-] = [HA^-]$ dado pela equação $\mathbf{[OH^-] = ((K_w/K_{a2}) [A^{2-}])^{1/2}}$.

ATIVIDADES

Ex1: O carbonato de sódio, Na_2CO_3 é uma base diprótica forte derivada de um ácido fraco (H_2CO_3) que é utilizada como padrão primário para padronização de ácidos fortes. Se hidroliza em duas etapas:

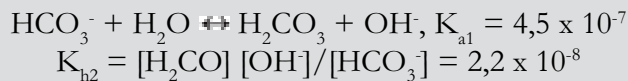
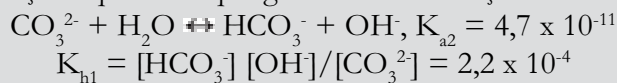
K_{a1}
K_{a2}

CO_3^{2-} ’! HCO_3^- ’! H_2CO_3 ($CO_2 + H_2O$)

Considere a titulação de 50 mL de uma solução Na_2CO_3 0,100 mol/L com HCl 0,100 mol/L.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

a) As equações químicas que governam a titulação são:

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-, K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$$
$$K_{h1} = [HCO_3^-] [OH^-]/[CO_3^{2-}] = 2,2 \times 10^{-4}$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-, K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$$
$$K_{h2} = [H_2CO] [OH^-]/[HCO_3^-] = 2,2 \times 10^{-8}$$

Situação 1. Antes da adição do ácido

Antes de iniciar a titulação o pH é determinado pela hidrólise da base de Bronsted CO_3^{2-}.

$$K_{h1} = [HCO_3^-]\,[OH^-]/[CO_3^{2-}]$$
$$2,2 \times 10^{-4} = [OH^-]^2/0,1$$
$$[OH^-] = 4,6 \times 10^{-3}$$
$$pOH = 2,4$$
$$pH = 11,6$$

Situação 2. Entre o início da titulação e o primeiro ponto de equivalência:

Antes do 1° PE, depois que a titulação é iniciada (V_{HCl} = 25,0 mL), parte do CO_3^{2-} é convertido para HCO_3^- e a região tampão CO_3^{2-}/HCO^- é estabelecida.

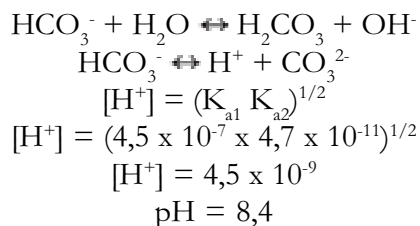
$$[CO_3^{2-}] = (50,0 \times 0,1) - (25,0 \times 0,1)/50 + 25 = 0,0333$$
$$[HCO_3^-] = (25,0 \times 0,1)/50 + 25 = 0,0333$$

Nesse ponto temos a capacidade tampão máxima, pois as concentrações das duas espécies são iguais e o pH não depende da concentração.

$$K_{h1} = [HCO_3^-]\,[OH^-]/[CO_3^{2-}]$$
$$2,1 \times 10^{-4} = 0,0333\,[OH^-]/0,0333$$
$$[OH^-] = 2,1 \times 10^{-4}$$
$$pOH = 3,7$$
$$pH = 10,3$$

Situação 3. O primeiro ponto de equivalência:

No 1° PE, o salto da inflexão deveria ser maior, mas não é porque o HCO_3^- (anfótero) tanto sofre hidrólise como se ioniza.

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$$
$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$$
$$[H^+] = (K_{a1}\,K_{a2})^{1/2}$$
$$[H^+] = (4,5 \times 10^{-7} \times 4,7 \times 10^{-11})^{1/2}$$
$$[H^+] = 4,5 \times 10^{-9}$$
$$pH = 8,4$$

Situação 4. Depois do Primeiro Ponto de Equivalência:

Depois do 1º PE (V_{HCl} = 75,0 mL), o HCO_3^- é parcialmente convertido para H_2CO_3 e uma segunda região tampão é estabelecida (HCO_3^-/ CO_3^-).

$$[HCO_3^-] = (50,0 \times 0,1) - (25,0 \times 0,1)/50 + 75 = 0,020$$
$$[H_2CO_3] = (25,0 \times 0,1)/50 + 75 = 0,020$$
$$K_{h2} = [H_2CO]\,[OH^-]/[HCO_3^-]$$
$$2,1 \times 10^{-8} = 0,020\,[OH^-]/0,020$$
$$[OH^-] = 2,1 \times 10^{-8}$$
$$pOH = 7,6$$
$$pH = 6,4$$

Situação 5. O segundo ponto de equivalência:

No 2° PE o pH praticamente só depende do equilíbrio:

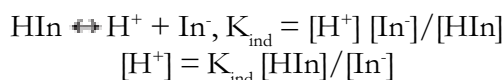
$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-.$$
$$[H_2CO_3] = (50 \times 0,1)/(50 + 100) = 0,0333$$
$$K_{a1} = [H^+]\,[HCO_3^-]/[\,H_2CO_3]$$
$$4,5 \times 10^{-7} = [H^+]^2/0,0333$$
$$[H^+] = 8,17 \times 10^{-8}$$
$$\mathbf{pH = 3,9}$$

Uma mistura de ácidos (ou bases) pode ser titulada se existir uma diferença apreciável nas suas forças (10^4). Se um dos ácidos for forte, um ponto final separado será observado para o ácido fraco se o K_a está 10^{-5} ou menor; neste caso, o ácido forte será titulado primeiro.

Se os dois ácidos são fortes serão titulados juntos e não haverá distinção entre eles; apenas um PE deverá ocorrer correspondente a titulação de ambos os ácidos. O mesmo vale para ácidos fracos quando não existe uma diferença significativa entre suas constantes.

DETECÇÃO DO PONTO FINAL: INDICADORES

Normalmente, fazemos uma titulação para determinar a quantidade do analito presente na amostra. Para tanto, precisa-se determinar quando o PE é alcançado, entretanto o que medimos é o ponto onde a reação está visualmente completa, chamado PF. A medida é feita tal que o PF coincida com ou esteja muito próximo do PE. Uma das maneiras mais utilizadas para detectar o PF de titulações baseia-se no uso da variação de cor de algumas substâncias chamadas indicadores. Um indicador ácido-base é por si só um ácido ou uma base (fracos) que apresentam colorações diferentes, dependendo da forma que se encontram em solução (ácida ou básica).

$$HIn \leftrightarrow H^+ + In^-,\ K_{ind} = [H^+]\,[In^-]/[HIn]$$
$$[H^+] = K_{ind}\,[HIn]/[In^-]$$

Aplicando o logarítimo

$$-\log [H^+] = -\log (K_{ind} [HIn]/[In^-])$$

Escrevendo a equação de Henderson-Hasselbalch temos:

$$pH = pK_{ind} + \log [In^-]/[HIn]$$

Com indicadores em que ambas as formas são coloridas, geralmente apenas uma cor é observada se a razão das concentrações das duas formas for 10:1; apenas a cor da forma mais concentrada é vista. Se apenas a forma não-ionizada for vista, então [In-]/[HIn] = 1/10. Logo:

$$pH = pK_a + \log 1/10 = pK_a - 1$$

Por outro lado, quando apenas a cor da forma ionizada é vista, [In-]/[HIn] = 10/1. Então:

$$pH = pK_a + \log 10/1 = pK_a + 1$$

Resumindo, quando o pH do meio for igual ou menor que pK – 1 a cor predominante em solução será a da forma não-ionizada e quando pH e" pK + 1 a cor observada será a da forma ionizada. No intervalo entre esses valores, observam-se cores intermediárias. O intervalo de pH que vai de (pK – 1) a (pK + 1) é chamado de viragem do indicador e é representado por:

$$pH = pK \pm 1$$

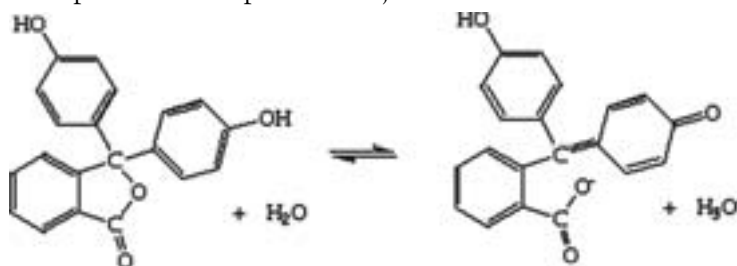
Na realidade, os limites do intervalo de pH de viragem dos indicadores não são descritos com rigor por essa equação, pois dependem do indicador e do próprio observador. Essa limitação deve-se ao fato de que algumas mudanças de cores são mais fáceis de serem vistas do que outras.

Os indicadores são formados por três grupos principais de acordo com a estrutura.

a) Ftaleínas. Exemplo: Fenolftaleína

A fenolftaleína é frequentemente usada como indicador nas titulações ácido-base.

b) Sulfoftaleínas. Exemplo: Vermelho de fenol

c) Azo compostos. Exemplo: Alaranjado de metila

A Figura 6 apresenta as estruturas da fenolftaleína nas formas ácida e alcalina.

O indicador ideal para cada titulação é escolhido de acordo com a faixa de transição. A Figura 2 da aula anterior ilustra as cores e as faixas de transição de alguns indicadores usados comumente. A transição é mais fácil de ser vista se apenas uma forma do indicador é colorida. Quanto mais perto do PE à mudança de cor ocorrer, mais exata será a determinação do PF. A diferença entre o PF observado pela mudança de cor e o PE verdadeiro é chamada de erro da titulação. Outro tipo de erro relativo ao indicador é a quantidade utilizada do mesmo. Como os indicadores são ácidos ou bases, eles reagem tanto com o analito como com o titulante. Por esse motivo, nunca utilizamos mais do que algumas gotas de solução diluída do indicador supondo que o número de moles adicionado é desprezível em relação ao número de moles do analito.

CONCLUSÃO

Nesta aula foram apresentados os princípios da análise volumétrica e seus conceitos mais importantes necessários ao entendimento no estudo das titulometrias. Os cálculos utilizados em análise volumétrica são geralmente muito semelhantes e governados pela quantidade de matéria.

Além disso, aprendemos a calcular as variações de pH com a adição gradual de titulante nas titulações ácido forte/base forte, ácido fraco/base forte, base fraca/ácido forte para construir a curva de titulação. A curva de titulação é uma ferramenta bastante útil para entender o que ocorre no curso da titulação e escolher o indicador ideal.

RESUMO

Na análise volumétrica é medido o volume do reagente (titulante) necessário para uma reação estequiométrica com o analito. Essa análise é baseada no processo de titulação, no qual a partir da quantidade que foi utilizada de titulante, podemos calcular a quantidade do analito que está presente. O ponto estequiométrico da reação é chamado de ponto de equivalência e o que medimos pela mudança abrupta de uma propriedade física (geralmente a cor) é o ponto final da titulação. A diferença entre o ponto final e o ponto de equivalência é o erro da titulação. Este erro pode ser estimado subtraindo o resultado de uma titulação em branco. A validade de um resultado analítico depende do conhecimento da quantidade de um padrão primário. Muitas das titulações são diretas, mas existem casos em que uma titulação de retorno é requerida para determinar a concentração do analito. As titulações ácido-base constituem um método

de análise baseado na reação de neutralização entre os íons H^+ e OH^-. Construindo um gráfico pH versus volume do titulante é possível entender o que está acontecendo durante a titulação experimental. Na titulação de ácido forte/base forte, o pH é determinado pela concentração do excesso de H^+ ou OH^- que não reagiu e o pH é sempre igual a 7,0 no PE. Nas titulações de ácido fraco/base forte e base fraca/ácido forte o pH é diferente de 7,0 no PE devido aos fenômenos de hidrólise. Nessas titulações usamos todo o conhecimento sobre equilíbrio e sistema tampão para calcular o pH nas diversas regiões da curva de titulação. A detecção do PF é realizada normalmente pelo uso de indicadores ácido-base. A escolha do indicador é feita de acordo com a sua faixa de transição. Preferencialmente a mudança de cor deverá acontecer inteiramente dentro da região onde se observa a inflexão da curva de titulação. A diferença entre o PF e o PE é o erro da titulação.

ATIVIDADES

1. Uma solução de hidróxido de sódio é padronizada pela titulação de 0,8592 g do padrão primário biftalato de potássio ($C_6H_4(COOH)COOK$) até o ponto final da fenolftaleína, sendo requerido 32,67 mL. Qual a molaridade da solução básica?
2. Qual o pH no PE quando 50 mL de uma solução de MES (ácido 2-(N-morfolino)etanossulfônico) 0,0200 mol/L é titulada com uma solução de NaOH 0,100 mol/L? Dado $K_a = 5,4 \times 10^{-7}$.
3. HCl e H_3PO_4 são titulados com NaOH 0,100 M. O 1° PF (vermelho de metila) ocorre a 35,0 mL e o 2° PF (azul de bromotimol) ocorre num total de 50,0 mL (15 mL depois do 1° PF). Calcule os milimoles de HCl e H_3PO_4 presentes na solução.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. Essa é uma questão que não é necessário montar a curva de titulação completa, apenas calcula a concentração do padrão secundário, NaOH. Se no PE, as quantidades de matéria são iguais e a reação tem estequiometria 1:1 então:

$$n_{biftalato} = n_{NaOH}$$

$$m/MM = M_2 \times V_2$$

$$0,8592\ g/204\ g/mol = M_{NaOH} \times 0,03267\ L$$

$$M_{NaOH} = 0,13\ mol/L$$

2. Calcula o Veq por M1 x V1 = M2 x V2. O Veq é igual a 10,0 mL. A constante de hidrólise calculada por K_w/K_a é igual a 1,8 x 10^{-8}. O pH no PE é dado por $[OH^-] = (K_h [HOCH_2CO_2^-])^{1/2}$. Aplicando os valores na equação temos que a $[OH^-]$ é igual 1,73 x 10-5 mol/L e o pH é igual a 9,24.

3. Até o 1° PE os dois ácidos são titulados juntos porque são fortes. Como o HCl tem apenas um H^+, o volume necessário para atingir o 2° PE é para o 2° H^+ do H_3PO_4. Dessa forma, o volume necessário para titular apenas 1 H^+ do H_3PO_4 é igual a 15 mL, então:
mmol $H_3PO_4 = M_{NaOH} \times mL_{NaOH}$ = 0,100 x 15,0 = 1,5 mmol

O volume necessário para titular o HCl é 35- 15 = 20 mL. Então:
mmol HCl = $M_{NaOH} \times mL_{NaOH}$ = 0,100 x 20,0 = 2,0 mmol

Dica: Trace a curva de titulação para entender melhor o que está acontecendo nessa titulação.

PRÓXIMA AULA

AULA 06: Equilíbrio de precipitação

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Quantos mililitros de uma solução de KI 0,100 mol/L são necessários para reagir com 40,0 mL de uma solução de $Hg_2(NO_3)_2$ 0,0400 mol/L?

2. Faça a distinção entre exatidão e precisão.

3. Descreva com detalhes o processo de titulação.

4. Calcule as curvas de titulação para as seguintes situações:
a) 50,0 mL de HCl 0,01 mol/L com NaOH 0,03 mol/L.
b) 50 mL de NH_3 0,1 mol/L com HCl 0,1 mol/L.
c) 50 mL de ácido acético 0,1 mol/L com NaOH 0,05 mol/L.

5. Uma amostra de 0,492 g de KH_2PO_4 requer para sua titulação um volume de 25,6 mL de solução de NaOH 0,112 M ($H_2PO_4^- + OH^-$ '! $HPO_4^{2-} + H_2O$). Qual a percentagem de pureza do KH_2PO_4?

6. Uma solução de ácido clorídrico é padronizada pela titulação de 0,2329 g do padrão primário, carbonato de sódio, até o ponto final do vermelho de metila. A solução de carbonato é aquecida até a ebulição, próximo ao

ponto final, para remover o dióxido de carbono. Se 42,87 mL do ácido é requerido para titulação, qual a sua molaridade?

7. NaOH e Na_2CO_3 são titulados juntos até o ponto final da fenolftaleína (OH^- ➔ H_2O; CO_3^{2-} ➔ HCO_3^-). Uma mistura de NaOH e Na_2CO_3 é titulada com 26,2 mL de HCl 0,250M até o ponto final da fenolftaleína e requer mais 15,2 mL para alcançar o ponto final do alaranjado de metila. Quantos miligramas de Na_2CO_3 e NaOH contém na amostra?

REFERÊNCIAS

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O.E.S; BARONE, J. C. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. Ed. Unicamp, 3 ed. Campinas, 2001.
CHRISTIAN, G. D. **Analytical chemistry**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 5 ed. EUA, 1994.
HARRIS, D. **Analise Química Quantitativ**a. Ed. LTC, 5 ed. Rio de Janeiro, 2001.
OHLWEILER, O. A. **Química analítica Quantitativa**. v. 1 e 2. Ed. Livros técnicos e científicos, 3 ed. Rio de Janeiro, 1985.
SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. americana. Ed. Thomson. São Paulo, 2007.